

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin composition having excellent chemical resistance without impairing impact resistance by blending a composition consisting of an ABS resin or an AES resin and an AAS resin with an epoxy group-containing olefin copolymer.

CONSTITUTION: The objective thermoplastic resin composition obtained by blending 100 pts.wt. composition consisting of (A) 10-90wt.% graft copolymer (e.g. an ABS resin or an AES resin) obtained by polymerizing A1: a butadiene based rubber or an ethylenepropylene based rubber with A2: two or more kinds of compounds selected from an aromatic vinyl compound, a vinyl cyanide compound and an unsaturated carboxylic acid alkyl ester with (B) 90-10wt.% graft copolymer obtained by polymerizing an acrylic acid ester based rubber with the component A2 and (C) 0.1-40 pts.wt., preferably 0.5-20 pts.wt. copolymer (preferably ethylene-glycidyl methacrylate copolymer) consisting of an unsaturated epoxy compound and an olefin or as necessary further an ethylenic unsaturated compound.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-353551

(43) 公開日 平成4年(1992)12月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 55/02	L M E	7142-4 J		
23/02	L C M	7107-4 J		
51/00	L K S	7142-4 J		
51/06	L L J	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-157716

(22) 出願日 平成3年(1991)5月31日

(71) 出願人 000183288

住友ダウ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 山口 秀樹

兵庫県尼崎市塚口町4-27-2

(72) 発明者 青木 寛充

大阪府摂津市千里丘東5-14-1

(72) 発明者 森 文三

大阪府摂津市庄屋2-2-38

(72) 発明者 小濱 力

兵庫県尼崎市塚口町4-27-2

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 A B S系樹脂またはA E S系樹脂 (A) 10
～90重量%およびA A S系樹脂 (B) 90～10重量
%からなる組成物100重量部当り、エポキシ基含有オ
レフィン共重合体 (C) 0.1～40重量部配合してなる
熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 ゴム強化スチレン系樹脂本来の耐衝撃性を犠
牲にすることなく耐薬品性に優れた樹脂組成物が得られ
る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ブタジエン系ゴムまたはエチレンープロピレン系ゴムに芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物からなる群より選ばれた2種以上の化合物を重合してなるグラフト共重合体(A) 10～90重量%および、アクリル酸エステル系ゴムに芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物からなる群より選ばれた2種以上の化合物を重合してなるグラフト共重合体(B) 90～100重量%からなる組成物100重量部当り、不飽和エポキシ化合物とオレフィン又はそれらとエチレン系不飽和化合物とからなるエポキシ基含有オレフィン共重合体(C) 0.1～40重量部配合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐薬品性に優れる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術および問題点】ABS樹脂(アクリロニトリルージエン系ゴムースチレン重合体)、AES樹脂(アクリロニトリルーエチレン・プロピレン系ゴムースチレン重合体)、ACS樹脂(アクリロニトリルー塩素化ポリエチレンースチレン重合体)やAAS樹脂(アクリロニトリルーアクリル系ゴムースチレン重合体)に代表されるゴム強化スチレン系樹脂は、耐衝撃性と加工性のバランス等に優れることにより、車両、弱電、雑貨等の分野で使用されている。

【0003】しかしながら、これらゴム強化スチレン系樹脂は、他のエンジニアリングプラスチックに比べ耐薬品性に劣り、ガソリン、ブレーキフルード、グリースなどと接触すると容易にクラックを発生するといった問題点を有していた。

【0004】すでに、ゴム強化スチレン系樹脂中のシアン化ビニル(アクリロニトリル)量を増大させることによって耐薬品性が向上することが知られているが、アクリロニトリルの増大に伴ない耐衝撃性が低下すると共に初期着色が生じるため耐薬品性改善にも限界があった。

【0005】また、本出願人はすでにオレフィンー不飽和ジカルボン酸無水物ー不飽和カルボン酸アルキルエステルからなる三元共重合体配合による耐薬品性の向上を見出しているが、ゴム強化樹脂組成物の多様化、機能化にともないさらに耐薬品性に優れる組成物の開発が望まれていた。

【0006】一方、特開昭 60-118733号および特開昭 60-4545号には、上述のABS樹脂またはAES樹脂にAAS樹脂をブレンドしてなる耐候性ならびに耐衝撃性に優れた樹脂組成物が、また特開昭 59-89346号および特開昭 60-18536号には、ABS樹脂またはAES樹脂に

エポキシ基含有オレフィン共重合体を配合してなる艶消し効果に優れた樹脂組成物につきそれぞれ記載されているが、耐薬品性向上に関する記載はない。

【0007】

【問題点を解決するための手段】本発明者等は、耐薬品性に優れた樹脂組成物を得るべく鋭意検討の結果、ABS系樹脂またはAES樹脂とAAS樹脂とを特定比率にて配合してなる組成物に対して、エポキシ基含有オレフィン共重合体を特定量配合することにより、ゴム強化スチレン系樹脂本来の耐衝撃性を犠牲にすることなく耐薬品性に優れた樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0008】すなわち、本発明は、ブタジエン系ゴムまたはエチレンープロピレン系ゴムに芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物からなる群より選ばれた2種以上の化合物を重合してなるグラフト共重合体(A) 10～90重量%および、アクリル酸エステル系ゴムに芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物からなる群より選ばれた2種以上の化合物を重合してなるグラフト共重合体(B) 90～100重量%からなる組成物100重量部当り、不飽和エポキシ化合物とオレフィン又はそれらとエチレン系不飽和化合物とからなるエポキシ基含有オレフィン共重合体(C) 0.1～40重量部配合してなることを特徴とする耐薬品性に優れる熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0009】以下、本発明につき詳細に説明する。

【0010】ーグラフト共重合体(A)ー

本発明におけるグラフト共重合体(A)とは、ブタジエン系ゴムまたはエチレンープロピレン系ゴムに芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物からなる群より選ばれた2種以上の化合物を重合してなるグラフト共重合体(a-1)または該グラフト共重合体(a-1)と上記化合物群より選ばれた2種以上の化合物を重合してなる共重合体(a-2)からなる混合物である。

【0011】グラフト共重合体(A)を構成するグラフト共重合体(a-1)と共重合体(a-2)との構成比には特に制限はないが、グラフト共重合体(a-1) 10～100重量%および共重合体(a-2) 0～90重量%からなることが好ましい。

【0012】グラフト共重合体(a-1)を構成するゴムと化合物(合計)との組成比には特に制限はないが、ゴム 10～80重量%、化合物(合計) 90～20重量%であることが好ましく、また、各化合物の組成比にも特に制限はないが、芳香族ビニル化合物 50～90重量%およびシアン化ビニル化合物および/または不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物 10～50重量%であることが好ましい。

【0013】また、共重合体(a-2)を構成する各化合物の組成比には特に制限はないが、芳香族ビニル化合物50~90重量%およびシアン化ビニル化合物および/または不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物10~50重量%であることが好ましい。

【0014】グラフト共重合体(A)におけるブタジエン系ゴムとしては、ポリブタジエンゴム、ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム等が挙げられ、またエチレン-プロピレン系ゴムとしては、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、1,4-シクロヘプタジエン、1,5-シクロオクタジエン等の非共役ジエンを共重合させたエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム等が挙げられ、それぞれ1種又は2種以上使用することができる。

【0015】これらゴムは、乳化重合、溶液重合、塊状重合、懸濁重合等により製造することができる。

【0016】芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、 α -メチルビニルトルエン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン等が例示され、1種又は2種以上用いることができる。特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

【0017】シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が例示され、1種又は2種以上用いることができる。特にアクリロニトリルが好ましい。

【0018】不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が例示され、1種又は2種以上用いることができる。特にメチルメタアクリレートが好ましい。

【0019】グラフト重合方法としては、公知の乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合またはこれらを組合わせた方法が採用できる。

【0020】-グラフト共重合体(B)-

本発明におけるグラフト共重合体(B)とは、アクリル酸エステル系ゴムに芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物からなる群より選ばれた2種以上の化合物を重合してなるグラフト共重合体である。

【0021】グラフト共重合体(B)を構成するゴムと化合物(合計)との組成比には特に制限はないが、ゴム10~80重量%、化合物(合計)90~20重量%であることが好ましく、また、各化合物の組成比にも特に

制限はないが、芳香族ビニル化合物50~90重量%およびシアン化ビニル化合物および/または不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物10~50重量%であることが好ましい。

【0022】グラフト共重合体(B)におけるアクリル酸エステル系ゴムとは、架橋剤の存在下もしくは非存在下に、アルキル基の炭素数1~16のアクリル酸エステル、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどの1種又は2種以上、さらに必要に応じて他の共重合可能な他の単量体、例えばスチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどの1種又は2種以上を重合もしくは共重合してなる弾性体であり、1種又は2種以上用いることができる。

【0023】アクリル酸エステル系ゴムの製造方法としては、乳化重合、塊状重合、懸濁重合、溶液重合またはこれらを組合わせた方法が採用できる。

【0024】芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物としてはグラフト共重合体(A)の項で述べたものと同一のものが挙げられる。

【0025】-エポキシ基含有オレフィン共重合体(C)-

本発明において用いられるエポキシ基含有オレフィン共重合体(C)とは、不飽和エポキシ化合物とオレフィンまたは、これらとエチレン系不飽和化合物からなる共重合体である。エポキシ基含有オレフィン共重合体の組成比には特に制限はないが、不飽和エポキシ化合物0.05~95重量%であることが好ましい。

【0026】不飽和エポキシ化合物としては、分子中にオレフィンおよびエチレン系不飽和化合物と共重合しうる不飽和基と、エポキシ基をそれぞれ有する化合物である。

【0027】例えば、不飽和グリシジルエステル類、不飽和グリシジールエーテル類、エポキシアルケン類、P-グリシジルスチレン類などの不飽和エポキシ化合物である。

【0028】具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジールメタクリレート、イタコン酸グリシジールエステル類、ブテンカルボン酸エステル類、アリルグリシジールエーテル、2-メチルアリルグリシジールエーテル、スチレン-P-グリシジールエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチルペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、P-グリシジルスチレンなどが挙げられ、1種又は2種以上用いることができる。特にグリシジルアクリレート又はグリシジールメタクリレートが好ましい。

【0029】オレフィンとしては、エチレン、プロピレ

ン、ブテン、ペンテンなどが挙げられ、1種又は2種以上用いることができる。特にエチレン、プロピレンが好ましい。

【0030】またエチレン系不飽和化合物としては、飽和カルボン酸成分にC₂～C₈を含むビニルエステル類、飽和アルコール成分にC₁～C₈を含むアクリル酸およびメタクリル酸エステル類およびマレイン酸エステル類、ハロゲン化ビニル類などが挙げられる。

【0031】これらのエチレン系不飽和化合物は、不飽和エポキシ化合物とオレフィンとの共重合の際、全化合物に対して50重量%以下、特に0.1～45重量%共重合される。

【0032】エポキシ基含有オレフィン共重合体(C)は、不飽和エポキシ化合物とオレフィンおよび必要に応じてエチレン系不飽和化合物を共重合するか、オレフィン重合体又はオレフィンとエチレン系不飽和化合物との共重合体の存在下に不飽和エポキシ化合物をグラフト共重合する事により製造される。

【0033】エポキシ基含有オレフィン共重合体(C)の好ましい例としては、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体、およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチルペンテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体等のオレフィン重合体の存在下にグリシジルメタクリレートをグラフト反応させた共重合体が挙げられる。

【0034】エポキシ基含有オレフィン共重合体(C)の製造方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法又はこれらを組み合わせた重合方法が用いられる。

【0035】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上述のグラフト共重合体(A)10～90重量%およびグラフト共重合体(B)90～10重量%からなる組成物100重量部当り、エポキシ基含有オレフィン共重合体(C)0.1～40重量部配合してなるものである。

【0036】グラフト共重合体(A)が、10重量%未満(グラフト重合体(B)が90重量%を超える)では耐衝撃性に劣り、また90重量%を超える(グラフト重合体(B)が10重量%未満)と耐薬品性に劣り好ましくない。好ましくはグラフト共重合体(A)20～80重量%およびグラフト共重合体(B)80～20重量%であることが好ましい。

【0037】エポキシ基含有オレフィン共重合体(C)が0.1重量部未満では耐薬品性に劣り、また40重量部を超えると層状剥離を起こす傾向にあり好ましくない。好ましくは0.5～20重量部である。

【0038】グラフト共重合体(A)、グラフト共重合体(B)およびエポキシ基含有オレフィン共重合体

(C)の混合方法については特に制限はなく、ラテックス状態で、又は粉末、ビーズ、ペレット等の状態で混合する事ができる。

【0039】溶融混練方法としては、バンバリーミキサー、ロール、押出機等の公知の方法を採用する事ができる。

【0040】なお、混合時に、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、染料、顔料、可塑剤、難燃剤、離型材等の添加剤を配合する事ができる。又、オレフィン-不飽和ジカルボン酸無水物-不飽和カルボン酸アルキルエステル三元共重合体をはじめ、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキサ이드、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂を適宜配合する事もできる。

【0041】次に実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、部数および%は全て重量基準で示した。

【0042】-グラフト共重合体(A)及び(B)の製造-

a-1-1: 平均粒子径0.45 μ 、ゲル含有率83%のポリブタジエンラテックス50部(固形分)の存在下に乳化重合法により、アクリロニトリル15部およびスチレン35部を共重合させてABSグラフト共重合体ラテックス(グラフト率73%、遊離のアクリロニトリル-スチレン共重合体の固有粘度0.51)を製造した。尚、固有粘度はジメチルホルムアミド中、30℃で測定した。(単位100ml/g)

【0043】a-1-2: エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体(EPDM、ヨウ素価21、ムーニー粘度75、プロピレン含有量50%)40部、アクリロニトリル20部およびスチレン40部よりなるAESグラフト共重合体(グラフト率52%、遊離のアクリロニトリル-スチレン共重合体の固有粘度0.61)を溶液重合法にて製造した。

【0044】a-2: 公知の乳化重合法によりアクリロニトリル30部およびスチレン70重量部よりなるアクリロニトリル-スチレン共重合体を製造した。

【0045】B-1: 平均粒子径0.3 μ の架橋ポリブチルアクリレートラテックス50部(固形分)の存在下に、乳化重合法によりアクリロニトリル15部およびスチレン35部を共重合させてAASグラフト共重合体ラテックス(グラフト率50%、遊離のアクリロニトリル-スチレン共重合体の固有粘度0.36)を製造した

【0046】グラフト共重合体a-1-1、B-1および共重合体a-2は、各々ラテックス固形分100部当り酸化防止剤としてスミライザーNW1部およびトリノリルフェニルホスファイト2部を添加した後、硫酸マグネシウムを用いて塩析を行い、分離・回収を行った。グラフト共重合体a-1-2はメタノール中へ沈澱後、分離・回収

した。

【0047】ーエポキシ基含有オレフィン共重合体 (C) の製造ー

オートクレーブ型ポリエチレン製造装置を用いて、高压法ポリエチレンの重合条件に従って、下記の組成のエポキシ基含有オレフィン共重合体を塊状重合法により製造した。

【0048】C-1 エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体 (組成比90-7-3)

【0049】C-2 エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体 (組成比90-10)

【0050】参考例3 ーオレフィンー不飽和ジカルボン酸無水物ー不飽和カルボン酸アルキルエステル三元共重合体 (D) の製造ーブレード型攪拌器を備えた円筒状オートクレーブを用いて、炭化水素留分に溶解したt-ブチル2-エチルパーヘキサノエートの存在下、185℃、1600atmで単量体を重合し、エチレン60%、無水マレイン酸4.5%およびエチルアクリレート35.5%の三元共重合体を得た。

*【0051】上述にて得られたグラフト共重合体、エポキシ基含有オレフィン共重合体および三元共重合体を表-1に示す組成にて熔融混練し、組成物を得た。得られた組成物の物性を以下の方法にて測定した。結果を表-1に示す。

【0052】アイゾット衝撃強度

ASTM D-256 1/4"t ノッチ付アイゾット衝撃強度 23℃

【0053】熱変形温度

ASTM D-648 1/4"t 18.6Kg/cm²荷重 アニールなし

【0054】耐薬品性

150mm×40mm×30mmtの試験片を射出成形により作成し、図1に示される1/4楕円治具に固定した後、ブレーキオイル又はガソリンを塗布する。最小たわみ点からクラック発生点までの距離(h)を測定し、下記の式に基づき臨界歪(%)を求める。

【0055】

【数1】

$$\varepsilon (\%) = \frac{b}{2 \times a^3} \left(1 - \left(\frac{1}{a^2} - \frac{b^2}{a^4} \right) h^2 \right)^2 \times t \times 100$$

a; 16cm

b; 7.5cm

h; 最小たわみ点からクラック発生点までの距離 (cm)

※t; テストピース厚み (0.3cm)

【0056】

【表1】

※

表 - 1

	実施例		比較例					実施例	
	1	2	1	2	3	4	5	3	4
ー組 成ー									
o グラフト共重合体									
a-1-1	20		20		40	40		30	15
a-1-2		30		30			60		
o 共 重 合 体									
a-2	55	45	55	45	60	60	40	60	50
o グラフト共重合体									
B-1	25	25	25	25				10	35
o エポキシ基含有オレフィン共重合体									
C-1	5					5		8	
C-2		5							3
o 三 元 共 重 合 体							5		
D									
ー物 性ー									
o アイゾット衝撃強度(Kg・cm/cm)	15	13	13	12	25	26	22	20	12
o 熱 変 形 温 度(℃)	82	82	83	83	85	84	84	83	82
o 耐 薬 品 性 (%)									
ブレーキオイル	0.7	0.7	0.2	0.2	0.1	0.3	0.3	0.9	0.6
ガソリン	0.9	0.8	0.3	0.3	0.1	0.4	0.3	1.2	0.8

【図面の簡単な説明】

治具の断面図である。

【図1】耐薬品性を評価するために用いられた1/4楕円 50 【符号の説明】

(6)

特開平4-353551

9

10

- 1 1/4 楕円治具
- 2 最小たわみ点
- 3 試験片

- a 治具底部の長さ
- b 治具垂直部の高さ

【図1】

